

MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP11273056
Publication date: 1999-10-08
Inventor: SAITO AKIRA
Applicant: TDK CORP
Classification:
- **international:** (IPC1-7): G11B5/704; C09D5/00; C09D7/12;
C09D175/04; G11B5/84
- **european:**
Application number: JP19980098442 19980325
Priority number(s): JP19980098442 19980325

Report a data error here

Abstract of JP11273056

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic recording medium which is improved in the surface characteristic of a magnetic layer by improving the surface characteristic of a nonmagnetic lower layer and has excellent electromagnetic conversion characteristics in a high-frequency region and an excellent preservable property. **SOLUTION:** This recording medium is so constituted as to provide the surface of the nonmagnetic lower layer contg. α iron oxide with the magnetic layer. In such a case, the pH of the α iron oxide is ≤ 7 and the total amt. of the Na ions and Ca ions eluted from 1 g α iron oxide into water is ≤ 60 ppm or ≤ 40 ppm. In addition, the ratio of the Na ions and Ca ions (Na ions/Ca ions) is ≤ 3 .

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 7 3 0 5 6

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 1 0 月 8 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G11B 5/704			G11B 5/704	
C09D 5/00			C09D 5/00	Z
7/12			7/12	Z
175/04			175/04	
G11B 5/84			G11B 5/84	A
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 1 2 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平 1 0 - 9 8 4 4 2

(22) 出願日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 3 月 2 5 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 0 6 7

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号

(72) 発明者 ▲ 齊 ▼ 藤 彰

東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 テ

ィーディーケイ株式会社内

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 非磁性下層を改良することにより磁性層の表面性を改善し、高周波領域の電磁変換特性に優れかつ、保存特性にも優れた磁気記録媒体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 α 酸化鉄を含む非磁性下層上に磁性層を設けてなる重層磁気記録媒体において、該 α 酸化鉄の pH が 7 以下であり、この α 酸化鉄 1 g から水中へ溶出される Na イオンと Ca イオンの合計量が 6 0 p p m 以下である磁気記録媒体およびその磁気記録媒体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 α 酸化鉄を含む非磁性下層上に磁性層を設けてなる重層磁気記録媒体において、該 α 酸化鉄の pH が 7 以下であり、この α 酸化鉄 1 g から水中へ溶出される Na イオンと Ca イオンの合計量が 60 ppm 以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 α 酸化鉄を含む非磁性下層上に磁性層を設けてなる重層磁気記録媒体において、該 α 酸化鉄の pH が 7 以下であり、この α 酸化鉄 1 g から水中へ溶出される Na イオンが 40 ppm 以下であり、かつ Na イオンと Ca イオンの比 (Na イオン / Ca イオン比) が 3 以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 3】非磁性支持体上に α 酸化鉄と結合剤を含む非磁性塗料を塗布しその上に磁性層を設ける重層磁気記録媒体の製造方法において、該 α 酸化鉄が pH 7 以下であり、この α 酸化鉄 1 g から水中へ溶出される Na イオンと Ca イオンの合計量が 60 ppm 以下であって、前記非磁性層塗料中の固形分濃度が 70 重量%以上の塗料を混練処理した後、希釈、分散を行うことを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 4】非磁性支持体上に α 酸化鉄と結合剤を含む非磁性塗料を塗布しその上に磁性層を設ける重層磁気記録媒体の製造方法において、該 α 酸化鉄が pH 7 以下であり、この α 酸化鉄 1 g から水中へ溶出される Na イオンが 40 ppm 以下であり、かつ Na イオンと Ca イオンの比 (Na イオン / Ca イオン比) が 3 以下であって、前記非磁性層塗料中の固形分濃度が 70 重量%以上の塗料を混練処理した後、希釈、分散を行うことを特徴とする請求項 2 記載の磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高周波領域の電磁変換特性に優れた磁気記録媒体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、大容量の記憶装置の普及に伴い、磁気記録媒体の高密度化が要望されるようになり、磁性層の薄層化、および平滑化が必要になってきている。これに対する方策として下層に非磁性層を設け、磁性層を薄層にし、かつ平滑化が可能な重層媒体が注目されている。

【0003】このように薄い磁性層を非磁性層上に設ける場合、非磁性層の表面性が磁性層に非常に影響しやすくなるため非磁性層の表面性を良くすることが検討されてきているが、未だ十分な方策は開示されていない。

例えば、特開平 2 - 2 4 8 2 2 号公報では、カーボンブラックと無機質粉末を含む中間層を非磁性支持体と磁性層の間に設け、該カーボンブラックと無機質粉末の混合比を特定することでカーボンブラックの分散性を上げ中間層の表面性を良くする検討がなされている。

【0004】また、このような磁気記録媒体が使用される環境は従来より過酷になってきているため、特に高温高温環境下での保存特性を改良する検討がなされている。

【0005】例えば、特開平 9 - 2 2 5 2 4 号公報では、非磁性層に含まれる非磁性粉末の、pH、ステアリン酸飽和吸着量、水溶性 Na イオン、Ca イオンの量を規定することで保存後の摩擦係数を改良する試みがなされている。

10 【0006】また、特開平 8 - 1 8 5 6 2 4 号公報では、磁性層に含まれる金属磁性粉末から水中へ溶出される Na イオン濃度と Na イオン / K イオン比 (溶出濃度比) を規定することで保存後の電磁変換特性の劣化を防ぐ検討を行っている。

【0007】更に特開平 9 - 1 4 7 3 5 0 号公報では、非磁性層に含まれる非磁性粉末のアルカリ金属含有量を規定することで保存安定性を向上させる検討を行っている。

【0008】

20 【発明が解決しようとする課題】しかしいずれの方法においても、薄い磁性層を非磁性層上に設ける重層媒体において、高周波領域の電磁変換特性に優れ、かつ高温高温環境下での保存特性を同時に満足するものは得られていない。

【0009】例えば、特開平 2 - 2 4 8 2 2 号公報においては無機質粉末として α 酸化鉄は検討されておらず、塗料の混練条件についても記載されていないため、表面性の良い非磁性層を作することは困難であった。

30 【0010】また特開平 9 - 2 2 5 2 4 号公報や特開平 9 - 1 4 7 3 5 0 号公報による非磁性粉末を用いても、十分な保存特性が得られず、また非磁性層の分散性が悪化して電磁変換特性が劣る場合があった。

【0011】特開平 8 - 1 8 5 6 2 4 号公報では、磁性層中の金属磁性粉末についての検討がなされており磁性層からの可溶性イオン量を規定することで保存特性を向上させる目的は達成されているが、非磁性層については規定されておらず、非磁性粉末の種類によっては発明の目的を達せられない場合があった。

40 【0012】本発明は、非磁性下層を改良することにより磁性層の表面性を改善し、高周波領域の電磁変換特性に優れかつ、保存特性にも優れた磁気記録媒体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記目的は以下により達成される。

(1) α 酸化鉄を含む非磁性下層上に磁性層を設けてなる重層磁気記録媒体において、該 α 酸化鉄の pH が 7 以下であり、この α 酸化鉄 1 g から水中へ溶出される Na イオンと Ca イオンの合計量が 60 ppm 以下である磁気記録媒体。

(2) α 酸化鉄を含む非磁性下層上に磁性層を設けてなる重層磁気記録媒体において、該 α 酸化鉄のpHが7以下であり、この α 酸化鉄1gから水中へ溶出されるNaイオンが40ppm以下であり、かつNaイオンとCaイオンの比(Naイオン/Caイオン比)が3以下である磁気記録媒体。

(3) 非磁性支持体上に α 酸化鉄と結合剤を含む非磁性塗料を塗布しその上に磁性層を設ける重層磁気記録媒体の製造方法において、該 α 酸化鉄がpH7以下であり、この α 酸化鉄1gから水中へ溶出されるNaイオンとCaイオンの合計量が60ppm以下であって、前記非磁性層塗料中の固形分濃度が70重量%以上の塗料を混練処理した後、希釈、分散を行うことを特徴とする(1)に記載の磁気記録媒体の製造方法。

(4) 非磁性支持体上に α 酸化鉄と結合剤を含む非磁性塗料を塗布しその上に磁性層を設ける重層磁気記録媒体の製造方法において、該 α 酸化鉄がpH7以下であり、この α 酸化鉄1gから水中へ溶出されるNaイオンが40ppm以下であり、かつNaイオンとCaイオンの比(Naイオン/Caイオン比)が3以下であって、前記非磁性層塗料中の固形分濃度が70重量%以上の塗料を混練処理した後、希釈、分散を行うことを特徴とする

(2) 記載の磁気記録媒体の製造方法。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】以下に本発明の具体的な構成について説明する。

(非磁性下層) 本発明においては非磁性層中に α 酸化鉄を含み、この α 酸化鉄がpH7以下であり、かつ α 酸化鉄1gから水中へ溶出されるNaイオンとCaイオンの合計量が60ppm以下であるものを使用する。ここで「 α 酸化鉄1gから水中へ溶出されるNaイオンとCaイオンの合計量が60ppm以下」とは、該 α 酸化鉄を水や水溶液などの水分に接触させた場合、これら水分中のNaイオンとCaイオンの遊離分の合計が濃度60ppm以下であることを意味し、具体的には、この α 酸化鉄を結合剤や有機溶剤等で分散して非磁性層を作成しこの非磁性層を水分に接触させた場合、非磁性層中の α 酸化鉄1gから非磁性層組成物中へ溶出されるNaイオンとCaイオンが60ppm以下の濃度になることを意味している。NaイオンとCaイオンの合計の濃度は60ppm以下、好ましくは50ppm以下、より好ましくは40ppm以下である。この溶出されるNaイオンとCaイオンの合計の濃度が60ppmを超えると、磁性層及び非磁性層中に添加剤として含まれる脂肪酸と反応して不溶性の脂肪酸塩となり磁性層表面に析出して耐久摩擦の悪化および保存によるエラーレートの増加を招く。

【 0 0 1 5 】 また、 α 酸化鉄がpH7以下であり、かつこの α 酸化鉄1gから水中へ溶出されるNaイオンが40ppm以下であり、かつNaイオンとCaイオンの比

(Naイオン/Caイオン比)が3以下であるものも好適に用いられる。ここでNaイオンの溶出量は40ppm以下、好ましくは30ppm以下、より好ましくは25ppm以下である。このNaイオン溶出量が40ppmを超えるとNaClや不溶性の塩が磁性層表面に析出して耐久摩擦の悪化および保存によるエラーレートの増加を招く。またNaイオンとCaイオンの比(Naイオン/Caイオン比)は3以下、好ましくは2以下である。このNaイオン/Caイオン比が3を超えると、不溶性の塩が磁性層表面に析出する可能性がより高くなり、その結果保存特性が悪化する。

【 0 0 1 6 】 又、pHが7を超えると非磁性塗料の混練時に、塗料に十分なせん断応力がかからなくなるため α 酸化鉄の凝集が取りきれず、塗布後の表面性が悪化する。さらに、NaイオンやCaイオンと脂肪酸との反応はアルカリ性の環境で起こりやすいため、 α 酸化鉄のpHを7以下にすることでその反応を防止することができる。

【 0 0 1 7 】 このようなイオン量の α 酸化鉄を得るには、その製造時にNaOH等のアルカリ金属水酸化物の使用を避けたり、水洗工程を加える等の手段を用いることができる。また、 α 酸化鉄をSi化合物および/またはAl化合物により表面処理する手段を用いることもできる。特に α 酸化鉄の場合、表面処理以降はあまり温度がかからないため表面処理工程を経ることにより同時に可溶性イオン量を減少させることができる。前記Siおよび/またはAlの含有量としては、 α 酸化鉄粉末に対してSi、Alとも0.1~10重量%であることが好ましいNaイオン量が40ppm以下でかつNa/Ca比が3以下であればむやみに可溶性イオンを減らす必要はない。特に水洗行程にて減らす場合は分散性を低下させてしまう可能性がある。また、上記条件内程度であればあまり純度の高い水でも水洗可能なのでコスト的にも望ましい。

【 0 0 1 8 】 なお、 α 酸化鉄1gから水中へ溶出されるNaイオン、Caイオン濃度は公知の方法により測定することができ、例えば、純水20ml中に α 酸化鉄粉末1gを加え、これを温度80℃で1時間保持した後、超音波分散を1時間行い、濾過後、濾液を原子吸光法により分析して測定できる。また、Naイオン/Caイオン比(溶出濃度比)は、原子吸光法により測定した各イオン溶出濃度から算出することができる。

【 0 0 1 9 】 また、 α 酸化鉄粉末は混合して使用することも可能である。つまり混合物1g当たりの可溶性イオン量が本発明の範囲内であれば従来用いられている α 酸化鉄を混合しても本発明の目的が達せられる。

【 0 0 2 0 】 これら非磁性下層に用いられる α 酸化鉄の形状は、球状、粒状、針状等通常用いられている任意の形状でよいが、磁場配向処理の効果がより高く期待出来ること、磁性層自体の長手方向の強度が高まることなど

から、針状であることが好ましい。

【0021】非磁性下層に用いる α 酸化鉄粉末は形状が針状のときは平均長軸径0.05~0.40 μ m、平均軸比3~10のものが好ましいが、さらに好ましくは、平均長軸径0.10~0.30 μ m、平均軸比4~10のものである。平均長軸径が大きすぎると下層の表面平滑性が劣化し、一方、小さすぎると針状のメリットが見込めない。なお粒状の場合は、平均粒径は平均0.02~0.05 μ mであることが好ましい。

【0022】本発明の下層に混合して用いられる非磁性粉末の具体例としては戸田工業社製のTF-100、TF-120、TF140、DPN-250BX、DPN-250BW、100ED、関東電化製T-50 α などが挙げられる。特にDPN-250BWは可溶性イオンの量が本発明の範囲であるため単独でも用いることができる。

【0023】非磁性下層には必要に応じ導電性物質を併用することも可能である。導電性物質を併用することにより塗布後の表面がやや粗れてくるが、非磁性下層の電気抵抗が低下し帯電を防ぐことができる。

【0024】導電性物質としては平均粒径10~60nm、好ましくは15~40nm、BET法による比表面積は150m²/g以下、好ましくは20~150m²/g、さらに好ましくは30~130m²/gで、DBP吸油量が100ml/100g以下、さらに好ましくは20~100ml/100g、特に好ましくは30~80ml/100gであり、カーボン、SnO₂、TiO₂・SnO₂（Sbドープ）、黒色導電性酸化チタン（TiO_x；1 \leq x \leq 2）等を用いることができる。これら導電性物質を併用する場合、その使用量は、上記 α 酸化鉄粉末全体に対して5~90重量%とすることが好ましい。

【0025】非磁性下層には、上記材料の他に結合剤としての樹脂や、潤滑剤等公知の材料を使用できる。

【0026】本発明に使用される結合剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性ないし反応型樹脂、電子線感応型変性樹脂等が用いられ、その組み合わせは媒体の特性、工程条件に合わせて適宜選択使用される。

【0027】熱可塑性樹脂としては、軟化温度が150℃以下、平均分子量5,000~200,000、重合度50~2,000程度のものであり、熱硬化樹脂、反応型樹脂または電子線官能型変性樹脂も熱可塑性樹脂同様の平均分子量、重合度のものであって、塗布、乾燥、カレンダー加工後に加熱および/または電子線照射することにより、縮合、付加等の反応により分子量は無限大のものとなるものである。

【0028】これらのうちで、好ましく用いられるものとしては、以下に示すような塩化ビニル系共重合体およびポリウレタン樹脂の組み合わせである。

【0029】本発明に使用される樹脂の例としては、塩

化ビニル系共重合体が挙げられ、詳しくは、塩化ビニル含有量60~95wt%、とくに60~90wt%のものが好ましく、その平均重合度は100~500程度であることが好ましい。

【0030】このような塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-マレイン酸、塩化ビニル-酢酸ビニル-ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、塩化ビニル-酢酸ビニル-ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート-マレイン酸、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-グリシジル（メタ）アクリレート、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート-グリシジル（メタ）アクリレート、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-グリシジル（メタ）アクリレート共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート-アリルグリシジルエーテル、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-アリルグリシジルエーテル等の共重合体があるが、とくに塩化ビニルとエポキシ（グリシジル）基を含有する単量体との共重合体が好ましい。

【0031】このような塩化ビニル系共重合体としては、硫酸基および/またはスルホ基を極性基（以下S含有極性基）として含有するものが好ましく、S含有極性基（-SO₃Y、-SO₃Y）において、YがH、アルカリ金属のいずれであってもよいが、Y=Kで、-SO₃K、-SO₃Kであることがとくに好ましく、これらS含有極性基は、いずれか一方であっても、両者を含有するものであってもよく、両者を含むときにはその比は任意である。

【0032】このような塩化ビニル系樹脂と併用するポリウレタン樹脂は、耐摩耗性および支持体への接着性が良い点でとくに有効であり、これらには、側鎖に極性基、水酸基等を有するものであっても良く、とくに硫黄または燐を含有する極性基を含有しているものが好ましい。

【0033】これらポリウレタン樹脂とは、ポリエステルポリオールおよび/またはポリエーテルポリオール等のヒドロキシ基含有樹脂とポリイソシアネート含有化合物との反応により得られる樹脂の総称であって、下記に詳述する合成原料を数平均分子量で500~20000程度に重合したもので、そのQ値（重量平均分子量/数平均分子量）は1.5~4程度である。

【0034】またこれらのウレタン樹脂は、塗膜が単層の場合は用いる結合剤中において、ガラス転移温度T_gが-20℃ \leq T_g \leq 80℃の範囲で異なるものを少なくとも2種類以上、さらにその合計量が全結合剤の10~90wt%であり、これら複数のポリウレタン樹脂を含有することで、高温度環境下での走行安定性とカレンダー

加工性、電磁変換特性のバランスが得られる点で好ましい。また塗膜が複数ある場合は塗膜間で２種類以上用いることで電磁変換特性および様々な環境での耐久性をとりやすい。

【００３５】さらにこれら塩化ビニル系共重合体と、Ｓおよび／またはＰ含有極性基含有ウレタン樹脂とは、その重量混合比が１０：９０～９０：１０となるように混合して用いることが好ましい。

【００３６】なお、これらの樹脂に加えて、全体の２０ｗｔ％以下の範囲で、公知の各種樹脂が含有されていて

もよい。

【００３７】これらの樹脂中に含まれる極性基として、Ｓ含有基としては $-SO_2M$ 、 $-SO_2M$ 、Ｐ含有極性基としては、 $-PO_2M$ 、 $-PO_2M$ 、 $-POM$ 、 $-P=O$ (OM_1) (OM_2)、 $-OP=O$ (OM_1) (OM_2)、 $-COOM$ 、 $-NR_1X$ (ここで、 M 、 M_1 、 M_2 は、 H 、 Li 、 Na 、 K 、 $-NR_1$ 、 $-NHR_1$ を示し、 R はアルキル基もしくは H を示し、 X はハロゲン原子を示す) $-OH$ 、 $-NR_1$ 、 $-N^+R_1$ 、(R は炭化水素基)、エポキシ基、 $-SH$ 、 $-CN$ 等から選ばれる少なくとも一つ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましく、このうち M としてはとくに Na が好ましく、これら極性基は、原子として分子中に０．０１～１０ｗｔ％、とくに０．０２～３ｗｔ％含まれていることが好ましく、これら極性基は骨格樹脂の主鎖中に存在しても、分枝中に存在してもよい。

【００３８】このようなウレタン樹脂は公知の方法により、特定の極性基含有化合物および／または特定の極性基含有化合物と反応させた原料樹脂等を含む原料とを溶剤中、または無溶剤中で反応させることにより得られる。

【００３９】これら以外の熱可塑性樹脂としては、例えば(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン系共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース、スチレン-ブタジエン系共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、アセタール樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカプロラクトン等の多官能性ポリエーテル類、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ポリブタジエンエラストマー、塩化ゴム、アクリルゴム、イソプレンゴム、エポキシ変性ゴム等をあげることができる。

【００４０】また熱硬化性樹脂としては、縮重合するフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、ブチラール樹脂、ホルマール樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、シリコン樹脂、アクリル系反応樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、飽和ポリエステル樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。

【００４１】さらに上記共重合体に公知の手法により、

(メタ)アクリル系二重結合を導入して電子線感応変性を行ったものを使用することも可能である

この電子線感応変性を行うには、トリレンジイソシアネート(TDI)と２-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(２-HEMA)との反応物(アダクト)とを反応させるウレタン変性、エチレン性不飽和二重結合を１個以上およびイソシアネート基１個を１分子中に有し、かつウレタン結合を分子中に持たないモノマー(２-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート等)を用いる改良型ウレタン変性と水酸基やカルボン酸基を有する樹脂に対し(メタ)アクリル基とカルボン酸無水物あるいはジカルボン酸を有する化合物を反応させてエステル変性する方法とがよく知られているが、これらの中でも改良ウレタン変性が、塩化ビニル系樹脂の含有比率を上げても脆くならず、しかも分散性、表面性にすぐれた塗膜を得ることができるため好ましい。

【００４２】これら電子線感応変性樹脂を用いる場合、架橋率を向上させるために従来公知の多官能アクリレートを１～５０ｗｔ％混合して使用してもよい。

(磁性層)非磁性層上に設ける磁性層は磁性粉を含有し、その他非磁性層で述べた樹脂や潤滑剤等公知の材料を使用できる。

【００４３】磁性粉末は鉄(Fe)を主成分としたものを使用することが望ましい。このFeを主成分とする金属磁性粉末は、優れた磁気特性保持や磁性層の薄膜化などのためにFeに対してCoが６～４０ｗｔ％、好ましくは１０～４０ｗｔ％、より好ましくは２０～４０ｗｔ％の割合で含有される。また、焼結防止剤等の添加成分を加えてもよい。これら成分を添加することにより、Fe磁性粉末の焼結や強度低下が防止され、磁性塗料の分散性、安定性を向上することができる。焼結防止剤としてはAl、Si、希土類元素等が挙げられる。そして、この磁性粉末に含まれるNa、K、Ca、等の可溶性の無機イオンの量は、１００ppm以下であることが望ましい。

【００４４】さらに、磁性塗料中には、カーボンブラックを含有させてもよい。カーボンブラックとしてはファーネスカーボンブラック、サーマルカーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。これらのカーボンブラックの粒子サイズ等は任意に設定すれば良いが、媒体に要求される電気抵抗と摩擦特性および最短記録波長における出力のバランス(表面粗さ)から適宜選択すれば良く、単一系でも混合系でも良く、単独で粒度分布等を選択することもできる。これらカーボンブラックの平均粒径は１０～４００nm、好ましくは２０～３５０nmであり、さらに詳細には、電磁変換特性を優先的に考慮すると２０～４０nmが好ましく、摩擦特性を重視する場合は４０～３５０nmの範囲で電磁変換特性において許容される可能な限り大きな粒径を用いることが好ましい。また、カーボンブラックの選定において

は、粒子サイズのみならず、BET値、DBP値を考慮する必要があるが、カーボンブラックの粒子サイズ、BET値およびDBP値は密接に関係するため、単独でかけ離れた数値とすることは実現不可能であるため、これらの三要素は媒体の要求特性と塗料における分散特性、流動特性とにより実験的に選定することが必要である。

【0045】これらのカーボンブラックは、結合剤に対して、重畳比率で10～500wt%、あるいは磁性粉末に対して、0.1～20wt%の範囲で用いられるが、媒体の要求特性と塗料における分散特性、流動特性とにより実験的に選定することが必要である。これらのカーボンブラックは磁性層、必要に応じて下記に述べるバックコート層、等の要求特性に合わせて適宜組み合わせ用いればよい。さらに、これらのカーボンブラックは、磁性粉との混練時または分散時に同時に添加してもよいし、あらかじめ結合剤で分散しておいて、磁性塗料の分散時に添加してもかまわない。また、これらのカーボンブラックを潤滑剤、分散剤等で表面処理したり、表面の一部をグラファイト化したもの等を使用しても構わない。本発明で利用できるカーボンブラックは、例えば「カーボンブラック便覧」（カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。

（バックコート層）非磁性支持体の磁性層が設けられていない面（裏面）には、磁気記録媒体の走行性の向上、帯電防止および転写防止等を目的として、公知のバックコート層を適宜設けることが好ましい。バックコート層の可溶性イオン量も少なくすることが好ましい。

【0046】本発明に用いられる非磁性支持体は、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル類、ポリオレフィン類、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホンセルローストリアセテート、ポリカーボネート等の公知のフィルムを使用することができ、好ましくは、PET、PEN、芳香族ポリアミドであり、さらに好ましくは、PETないしPENの2種ないし3種による多層共押出しによる複合化フィルムであり、これらのフィルムを使用すると電磁変換特性、耐久性、摩擦特性、フィルム強度、生産性のバランスが得やすい。

【0047】

【実施例】以下に本発明を実施例にて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではないことは言うまでもない。

【0048】なお、本実施例における α 酸化鉄顔料試料および磁気記録媒体の特性評価は、下記基準に従った。

【 α 酸化鉄顔料試料の特性評価】

【Naイオン、Caイオン溶出濃度】純水20mlをバイレックス製ピーカーに入れ、ここに試料を1g加えて密封した。これを温度80℃にて1時間保持した後、超音波分散を1時間行い、次いで試料を濾過し、濾液を原子吸光法で常法により分析し、各試料1gからの水中へ

のNaイオン、Caイオン溶出濃度を測定した。Naイオン/Caイオン比（溶出濃度比）は、原子吸光法により測定した各イオン溶出濃度から算出した。

【磁気記録媒体の特性評価】

【電磁変換特性】Y-O-U-T

松下DVCカメラNV-DJ1にて20.96MHz（1/2Tb）の信号を記録し、この信号を再生したときの19.96MHzの再生信号の比を測定した。この時、テープポジションはMPモードで、0dBはTDK DVC-refテープである。

【耐久摩擦】 $\phi=1.0$ mmのSUS303-0.2sのピンに6.35mm幅のテープを巻き付け角度90度、荷重10g、サンプル間隔5cm、スピード1800mm/minで500パス繰り返し耐久摩擦を測定した。その時の1パス目と500パス目の摩擦値を示した。

【エラーレート】保存環境は60℃90%RH環境下にて5日間、カセットの状態で保存した。保存前に松下DVCカメラNV-DJ1にてカラーバーを記録し、再生して初期エラーレートを測定した。同じところを保存後再生してエラーレートを測定した。測定時間は10分間とし、30秒毎の値の平均値を求めた。

【表面Ra】テーラーホブソン社製TALYSTEPシステムを用い、JIS-B-0601に基づいてRaの測定を行った。ただし測定機の条件としては、フィルター条件0.18～9Hz、触針0.1×2.5 μ mスタイルス、触針圧2mg、測定スピード0.03mm/sec、測定長さ500 μ mである。

実施例1、2、3、4比較例2、3、5、6、8

（非磁性下層）

α 酸化鉄粉末の作製：針状 α -FeOOH粒子粉末10kgを一端開放型レトルト容器中に投入し、回転駆動させながら空気中で470℃で60分間加熱脱水し、更に650℃で120分間焼きなまし処理を行い針状 α -Fe₂O₃粒子粉末を得た。次いで、得られた α -Fe₂O₃粒子粉末をエッジランナー型粉砕機で乾式粉砕し、更に、当該粉砕物を水中に攪拌・混合し、ラインミル型粉砕機により湿式粉砕を行い α -Fe₂O₃粒子を含む懸濁液を得た。得られた当該懸濁液に2.5mol/lの硫酸アルミニウム水溶液1320ml（針状 α -Fe₂O₃粒子粉末に対しAl換算で1.78重量%に該当する。）を添加した後、1mol/lのNaOH水溶液を加え、pH6.0とし、30分間混合・攪拌した。

【0049】混合・攪拌した後、常法により濾過、水洗、乾燥し、次いで、エッジランナー型粉砕機により圧密処理をした。前記水洗行程にて水洗時間を変化させ表1、表2に示す資料A～Eの針状 α -Fe₂O₃粒子を生成させた。これら資料のpH、可溶性イオン量は上記表1、2中に示す。

【0050】

11	12
顔料 実施例中に記入	78. 1 重量部
塩化ビニル共重合体	7. 2
(TB0246; 東洋紡(株) 製)	
(塩化ビニル-エポキシ含有モノマー共重合体)	
(2-イソシアネートエチルメタクリレート(MOI) を使用し、日本ゼオン社製MR110をアクリル変性したもの、アクリル含有量: 6モル/1モル)	
ポリウレタン樹脂	7. 0
(TB0242; 東洋紡(株) 製)	
(ヒドロキシ含有アクリル化合物-ホスホン酸基含有リン化合物-ヒドロキシ含有ポリエステルポリオール)	
(平均分子量: 23, 000、P含有量: 0. 2重量%、アクリル含有量: 8モル/1モル)	
有機リン酸化合物	2. 3
(RE610; 東邦化学(株) 製)	
α アルミナ	3. 9
(HIT60A; 住友化学工業(株) 製)	
(平均粒径 0. 22 μ m)	
ステアリン酸	0. 6
ステアリン酸ブチル	0. 8
上記の材料を表1中の混練機にて表1中の固形分濃度になるように下記溶剤を添加してプラネタリーミキサーで混練後下記混合溶剤で希釈し、横型のピンミルにて分散	
し、さらに下記混合溶剤で希釈して粘度調整を行った。最終の固形分濃度は33%とした。	
混合溶剤組成 MEK/トルエン/シクロヘキサノン=3/3/2	
(磁性層)	
金属磁性粉末	79. 5
(Hc: 2375 Oe, σ_s : 143 emu/g, BET値: 51 m ² /g)	
(可溶性イオン: Na 27 ppm、Ca 96 ppm、pH: 9. 4)	
(長軸長: 0. 10 μ m、結晶子サイズ: 1650 nm)	
塩化ビニル共重合体	6. 0
(MR110; 日本ゼオン(株) 製)	
(塩ビ/2HEMA/AGE/分子末端OSO ₃ K: 84. 5/4. 5/7. 4/0. 36)	
ポリウレタン	3. 0
(TS9121; 東洋紡(株) 製)	
(芳香族ポリエステルポリウレタン、平均分子量: 30, 000)	
ポリウレタン	1. 0
(TS7400; 東洋紡(株) 製)	
(平均分子量: 23, 000、Tg: -25℃、SO ₃ Na、F基含有量)	
有機リン酸化合物	2. 3
(RE610; 東邦化学(株) 製)	
α アルミナ	4. 0
(HIT70; 住友化学工業(株) 製)	
(平均粒径: 0. 14 μ m)	
ステアリン酸	0. 9
ステアリン酸ブチル	0. 8
C-3041; 日本ポリウレタン(株) 製	2. 5

硬化剤以外の上記材料すべてをニーダーで混練後下記混 50 合溶剤で希釈し、横型のピンミルにて分散し、さらに下

記混合溶剤で希釈して粘度調整を行った。最終の固形分 濃度は 1 5 % とした。

混合溶剤組成 MEK / トルエン / シクロヘキサノン : 1 / 1 / 2

(バックコート層)

カーボンブラック-1	80.0
(Scウルトラ: コロンビヤンカーボン社製)	
(平均粒径 21 nm、BET 220 m ² / g)	
(可溶性イオン Na 17 ppm、K 9 ppm)	
カーボンブラック-2	1.0
(MT-C1: コロンビヤンカーボン社製)	
(平均粒径 350 nm、BET 8 m ² / g)	
(可溶性イオン Na 46 ppm、K 27 ppm)	
α-酸化鉄	1.0
(戸田工業(株) 製 100 ED)	
(平均粒径 0.1 μm)	
塩化ビニル共重合体 A	40.0
(日信化学工業(株) 製、MPR-TA)	
(塩ビ-酢ビ-ビニルアルコール共重合体、平均重合度 420)	
塩化ビニル共重合体 B	25.0
(日信化学工業(株) 製、MPR-ANO(L))	
(塩ビ-酢ビ-ビニルアルコール共重合体、窒素原子 390 ppm 含有、平均重合度 340)	
ポリエステルポリウレタン	35.0
(TS9555: 東洋紡(株) 製)	
(-SO ₃ Na 含有、数平均分子量 40000)	
メチルエチルケトン	700.0
トルエン	400.0
シクロヘキサノン	300.0

(塗布) 5.2 μm のポリエチレンナフタレート支持体 (帝人 PEN フィルム Q16) 上に、カレンダー加工後の厚みが 1.4 μm になるように、非磁性下層をリバー スコーターで塗布した。その後カレンダー加工を行い、さらに 3 Mrad で EB 照射を行った。この時下層の表面粗さ (Ra) は 3.0 nm であった。次に磁性層塗料に硬化剤を混合添加し、上層磁性層を加工後厚みが 0.13 μm になるように前記非磁性下層上にノズルで塗布を行い、配向、乾燥、カレンダー加工を行った。さらにバックコートをグラビアシリンダーで塗布し、乾燥した。

【0051】 こうして作製したテープ原反を 60℃ で 48 時間熱硬化を行った後、6.35 mm 幅に切断し DV 40 C 用テープを作製した。

比較例 1、4、7

実施例 1 において、固形分濃度を 78.4 重量% から 60.0 重量% に変えた以外は同様にして行った。

【0052】

【図 1】

【図 2】 図 1、2 から明らかなように、α酸化鉄の pH 値が本発明の範囲をはずれると可溶性イオン濃度が低くても、非磁性層塗料の混練が困難となり非磁性層表面が粗くなって電磁変換特性が悪化する。また耐久摩擦も

実施例に比べ高い。可溶性 Na イオンと Ca イオンの濃度が本発明の範囲をはずれると pH が本発明の範囲であっても磁性層表面に不溶性の塩が析出し耐久摩擦と保存特性が悪化する。

【0053】 また、α酸化鉄を固形分濃度 70 重量% 未満で混練した場合、混練が困難となり電磁変換特性が悪化する。

【発明の効果】 本発明は、α酸化鉄を含む非磁性下層上に磁性層を設けてなる重層磁気記録媒体において、前記 α酸化鉄が pH 7 以下で前記 α酸化鉄 1 g から水中へ溶出される Na イオンと Ca イオンの合計量が 60 ppm 以下であるもの、または pH が 7 以下であり α酸化鉄 1 g から水中へ溶出される Na イオンが 40 ppm 以下でありかつ Na イオンと Ca イオンの比 (Na イオン / Ca イオン比) が 3 以下であるを用いることにより、非磁性下層の表面性が良好となることから磁性層の表面性も改善され、高周波領域の電磁変換特性に優れ、耐久摩擦係数と保存特性に優れた磁気記録媒体を得ることが可能となる。更に、α酸化鉄を固形分濃度 70 重量% 以上で混練した後、希釈、分散を行うことにより高周波領域の電磁変換特性により優れた磁気記録媒体を得ることが可能となる。

【図 1】

固 體 電	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
	加圧ニダ-	加圧ニダ-	ア-ラリ-	←	加圧ニダ-	ア-ラリ-	←	加圧ニダ-	ア-ラリ-	←
下層顔料 1 (α酸化鉄)	試料 A	←	←	←	試料 B	←	←	試料 C	←	←
pH	5.0	←	←	←	6.0	←	←	8.5	←	←
可溶性物質合計 (ppm)	35	←	←	←	63	←	←	40	←	←
Na ⁺ 濃度 (ppm)	20	←	←	←	50	←	←	30	←	←
Ca ²⁺ 濃度 (ppm)	15	←	←	←	13	←	←	10	←	←
Na ⁺ /Ca ²⁺	1.3	←	←	←	3.8	←	←	3.0	←	←
下層顔料 2 (カーボン)	なし	R760	←	←	←	←	←	←	←	←
吸油量	←	48	←	←	←	←	←	←	←	←
BET 表面積	←	70	←	←	←	←	←	←	←	←
可溶性物質	←	14	←	←	←	←	←	←	←	←
Na ⁺ 濃度 (ppm)	←	1	←	←	←	←	←	←	←	←
Ca ²⁺ 濃度 (ppm)	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
顔料 1/顔料 2	100/0	75/25	←	←	←	←	←	←	←	←
乾燥時固形分濃度	78	←	←	60	78	←	60	78	←	60
下層表面性	2.6	2.7	2.9	4.3	2.8	3.2	4.0	2.8	4.7	4.3
Y-OUT	+1.2	+1.0	+1.2	-0.3	+0.9	+0.4	-0.4	+0.9	-1.1	-0.7
耐久摩耗 (1/500 ^{mm} ×1)	0.22/0.24	0.21/0.22	0.23/0.24	0.30/0.33	0.22/0.52	0.25/0.54	0.30/0.55	0.29/0.31	0.37/0.39	0.36/0.38
13-4-110° (初期/保存後)	2/6	3/6	3/8	12/20	4/58	8/74	18/150	3/24	27/38	21/35

【図 2】

	実施例 3	実施例 4	比較例 8
混練機	プラネター	←	←
下層顔料 1 (α 酸化鉄)	試料 A	試料 D	試料 E
pH	5.0	5.4	5.2
可溶性イオン量合計 (ppm)	35	52	72
Na イオン量 (ppm)	20	38	56
Ca イオン量 (ppm)	15	14	16
Na イオン / Ca イオン	1.3	2.7	3.5
下層顔料 2 (カーボン)	R760	←	←
吸油量	48		
BET 表面積	70		
可溶性イオン量			
Na イオン量 (ppm)	14		
Ca イオン量 (ppm)	1		
顔料 1 / 顔料 2	75/25	←	←
混練時固形分濃度	78	←	←
下層表面性	2.9	3.1	3.0
Y-O-U-T	+1.2	+1.0	+0.8
耐久摩擦 (1/500N°s)	0.23/0.24	0.24/0.25	0.25/0.63
エラーレート×10 ³ (初期/保存後)	3/8	5/12	12/105*

*印: 目視にてモザイクあり

【手続補正書】

【提出日】平成 10 年 5 月 26 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の効果を示した説明図である。

【図 2】本発明の効果を示した説明図である。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

顔料 実施例中に記入

塩化ビニル共重合体

(TB0246; 東洋紡 (株) 製)

(塩化ビニルーエポキシ含有モノマー共重合体)

(2-イソシアネートエチルメタクリレート (MOI) を使用し、日本ゼオン社製 MR110 をアクリル変性したもの、アクリル含有量

【補正内容】

【0049】混合・攪拌した後、常法により濾過、水洗、乾燥し、次いで、エッジランナー型粉碎機により圧密処理をした。前記水洗行程にて水洗時間を変化させ図 1、図 2 に示す資料 A～E の針状 α-Fe₂O₃ 粒子を生成させた。これら資料の pH、可溶性イオン量は上記図 1、2 中に示す。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正内容】

【0050】

78.1 重量部

7.2

: 6 モル / 1 モル)

ポリウレタン樹脂	7. 0
(T B 0 2 4 2 ; 東洋紡 (株) 製)	
(ヒドロキシ含有アクリル化合物 - ホスホン酸基含有リン化合物 - ヒドロキシ含有ポリエステルポリオール)	
(平均分子量 : 23, 000、P 含有量 : 0. 2 重量%、アクリル含有量 : 8 モル / 1 モル)	
有機リン酸化合物	2. 3
(R E 6 1 0 ; 東邦化学 (株) 製)	
α アルミナ	3. 9
(H I T 6 0 A ; 住友化学工業 (株) 製)	
(平均粒径 0. 22 μ m)	
ステアリン酸	0. 6
ステアリン酸ブチル	0. 8

上記の材料を図 1 中の混練機にて図 1 中の固形分濃度になるように下記溶剤を添加してプラネタリーミキサーで混練後下記混合溶剤で希釈し、横型のピンミルにて分散

し、さらに下記混合溶剤で希釈して粘度調整を行った。最終の固形分濃度は 33 % とした。

混合溶剤組成 MEK / トルエン / シクロヘキサノン = 3 / 3 / 2
(磁性層)

金属磁性粉末	79. 5
(H c : 2375 Oe, σ_s : 143 emu / g, B E T 値 : 51 m ² / g)	
(可溶性イオン : Na 27 ppm, Ca 96 ppm, pH : 9. 4)	
(長軸長 : 0. 10 μ m, 結晶子サイズ : 16. 5 nm)	
塩化ビニル共重合体	6. 0
(M R 1 1 0 ; 日本ゼオン (株) 製)	
(塩ビ / 2 H E M A / A G E / 分子末端 O S O ₃ K : 84. 5 / 4. 5 / 7. 4 / 0. 36)	

ポリウレタン	3. 0
(T S 9 1 2 1 ; 東洋紡 (株) 製)	
(芳香族ポリエステルポリウレタン、平均分子量 : 30, 000)	
ポリウレタン	1. 0
(T S 7 4 0 0 ; 東洋紡 (株) 製)	
(平均分子量 : 23, 000、Tg : - 25℃、S O ₃ Na、F 基含有量)	
有機リン酸化合物	2. 3
(R E 6 1 0 ; 東邦化学 (株) 製)	
α アルミナ	4. 0
(H I T 7 0 ; 住友化学工業 (株) 製)	
(平均粒径 : 0. 14 μ m)	
ステアリン酸	0. 9
ステアリン酸ブチル	0. 8
C - 3 0 4 1 ; 日本ポリウレタン (株) 製	2. 5

硬化剤以外の上記材料すべてをニーダーで混練後下記混合溶剤で希釈し、横型のピンミルにて分散し、さらに下

記混合溶剤で希釈して粘度調整を行った。最終の固形分濃度は 15 % とした。

混合溶剤組成 MEK / トルエン / シクロヘキサノン : 1 / 1 / 2
(バックコート層)

カーボンブラック - 1	80. 0
(S c ウルトラ : コロンビヤンカーボン社製)	
(平均粒径 21 nm, B E T 220 m ² / g)	

(可溶性イオン Na 17 ppm, K 9 ppm)	
カーボンブラック-2	1.0
(MT-CI: コロンビヤンカーボン社製)	
(平均粒径 350 nm, BET 8 m ² /g)	
(可溶性イオン Na 46 ppm, K 27 ppm)	
α-酸化鉄	1.0
(戸田工業(株)製 100ED)	
(平均粒径 0.1 μm)	
塩化ビニル共重合体A	40.0
(日信化学工業(株)製、MPR-TA)	
(塩ビ-酢ビ-ビニルアルコール共重合体、平均重合度 420)	
塩化ビニル共重合体B	25.0
(日信化学工業(株)製、MPR-ANO(L))	
(塩ビ-酢ビ-ビニルアルコール共重合体、窒素原子 390 ppm 含有、平均重合度 340)	
ポリエステルポリウレタン	35.0
(TS9555: 東洋紡(株)製)	
(-SO ₃ Na 含有、数平均分子量 40000)	
メチルエチルケトン	700.0
トルエン	400.0
シクロヘキサノン	300.0

(塗布) 5.2 μm のポリエチレンナフタレート支持体 (帝人PENフィルムQ16) 上に、カレンダー加工後の厚みが 1.4 μm になるように、非磁性下層をリバースコーターで塗布した。その後カレンダー加工を行い、さらに 3 Mrad で EB 照射を行った。この時下層の表面粗さ (Ra) は 3.0 nm であった。次に磁性層塗料

に硬化剤を混合添加し、上層磁性層を加工後厚みが 0.13 μm になるように前記非磁性下層上にノズルで塗布を行い、配向、乾燥、カレンダー加工を行った。さらにバックコートグラビアシリンダーで塗布し、乾燥した。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所